UEBER DIE

GECHLORTEN DERIVATE

DES

ORTHOKRESOL'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

MAX MORRIS GENANNT HASLINGER

AUS STRALSUND IN POMMERN.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1887.

Seinem

Teuren Pflegevater

TH. HASLINGER

aus

LIEBE UND DANKBARKEIT

gewidmet

vom

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0078

Die ersten genaueren Kenntnisse über gechlorte Produkte des Orthokresols verdanken wir den Arbeiten von Claus und Riemann[1], welchen es im Jahre 1882 gelang, durch Chlorieren von siedendem Orthokresol und Destillation der Reaktionsmasse mit Wasserdampf ein Dichlororthokresol zu isolieren.

In Gemeinschaft mit Schweitzer setzte Claus[2] später diese Versuche fort, und zwar untersuchten dieselben die Einwirkung von Oxydationsmitteln, speziell von Chromsäure auf Dichlororthokresol. Durch Oxydation desselben vermittelst Chromsäure in Eisessiglösung erhielten sie ein Gemenge von Dichlortoluchinon und Trichlortoluchinon.

Wurde jedoch die Oxydation mit einem Gemisch von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und viel Wasser ausgeführt, so erhielten sie nur Monochlortoluchinon.

Durch Bildung dieses Produktes ist bewiesen, dass das eine Chloratom im Dichlororthokresol zur Hydroxylgruppe in der Parastellung sich befindet.

---

[1] Berl. Ber. XVI, 1598.

[2] Berl. Ber. XIX, 927.

Die Entstehung von Dichlortoluchinon und Trichlortoluchinon (besonders dieses letzteren) bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erklärt Herr Prof. Claus durch die Annahme, dass bei dieser Reaktion ein Teil des Dichlororthokresols vollständig zerstört wird, dass das dadurch frei gewordene Chlor sich mit Chromsäure zu Chlorchromsäure verbindet und dass diese dann die höhere Chlorierung verursacht.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus habe ich die Versuche mit chemisch reinem Orthokresol wieder aufgenommen, speziell in der Absicht, in dem Dichlororthokresol auch den Stellungsnachweis für das zweite Chloratom zu versuchen, und die Darstellung auch anderer, höher gechlorter Derivate des Orthokresol's in Angriff zu nehmen.

Darstellung des Dichlororthokresol's.

Das zur Chlorierung verwandte Orthokresol wurde aus reinem, vermittelst der Acetverbindung geprüften Orthotoluidin auf bekannte Art mit Hilfe von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Es wurden immer 100 gr. oder 200 gr. Toluidin in Arbeit genommen.

Das durch fraktionierte Destillation gereinigte Kresol ist ein hellgelbes Oel, welches bei 188—189° C. (uncorr.) siedet und, so lange nicht die Krystallisation durch einen äusseren Anstoss veranlasst wird, erst bei einigen Graden unter Null zu weissen Krystallen erstarrt, die bei ungefähr 30° C. schmelzen und sich leicht gelb färben, nach längerer Zeit sogar braun werden, auch wenn sie sorgfältig vor Luft- und Licht-Zutritt geschützt werden.

Im günstigsten Falle wurden aus 100 gr. Toluidin 65 gr. reines Kresol erhalten; gewöhnlich betrug die Ausbeute nur 50 % der angewandten Menge des Toluidins.

Dieses Kresol wurde nach Schweitzer's Angaben in möglichst grossen Kolben unter Anwendung eines starken Stromes trocknen Chlors in der Siedhitze chloriert: das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass die an der Wandung des Reaktionsgefässes sich allmälig bildenden zähen Tropfen nicht mehr herabzulaufen vermögen. Im günstigsten Falle betrug die Ausbeute 70 % der zur Reaktion gebrachten Menge Kresol an gereinigtem Dichlorkresol; durchschnittlich betrug sie nur 60 %.

Die Reinigung wurde gleichfalls nach Schweitzer's Angaben durch Destillation im Dampfstrom vorgenommen.

So erhält man das Dichlororthokresol als schneeweisse Masse, die in glänzenden Nadeln sublimiert, welche bei 53—54° C. (uncorr.) schmelzen. Denselben Schmelzpunkt zeigen sie, wenn sie aus Petroläther umkrystallisiert werden, aus dessen Lösung sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in grösseren Prismen anschiessen.

Das Dichlorkresol löst sich leicht in Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Säuren als schneeweisser voluminöser Niederschlag wieder ausgefällt; es ist dagegen unlöslich in einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron.

In wässerigem Ammoniak löst es sich teilweise und die Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft blau, welche Farbe mit der Zeit einen Stich in's Grüne erhält.

In kaltem Petroläther ist es leicht, in heissem sehr leicht löslich.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Dichlorkresol in alkalischer Lösung.

Für diese Reaktion wurden immer je 10 gr. Dichlorkresol in wenig mehr als der für die Bildung des Salzes berechneten Menge Kalilauge oder Natronlauge gelöst, die Lösung mit wenig Wasser versetzt und sodann fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen so lange zugesetzt, bis die für die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe nötige Menge verbraucht war.

Bei jedesmaligem Zusatz von Kaliumpermanganat tritt sofort Entfärbung der momentan geröteten Lösung und Ausscheidung von Mangansuperoxyd ein: Ist die nötige Menge übermangansaures Kali zugegeben und zersetzt, so wird vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat stark angesäuert. Es fällt dadurch ein schneeweisser voluminöser Körper aus, der zwar in Natronlauge resp. Kalilauge leicht löslich, aber unlöslich in einer Lösung von kohlensaurem Natron ist, also eine Säure nicht sein kann.

Die erhaltene Verbindung sublimiert in glasglänzenden Nadeln, die bei 53—54° C. schmelzen, also evident Nichts anderes sind, als unverändertes Dichlorkresol: Und damit steht auch der ganze Habitus und der Geruch der Verbindung in voller Uebereinstimmung. (Denn das Dichlorkresol besitzt einen charakteristischen, stark anhaftenden unangenehmen Geruch.)

Wird die Oxydation in verdünnter Lösung vorgenommen, so ist das Resultat das gleiche, auch wenn man während der Reaktion den Luftzutritt verhindert. Versuche endlich mit vierprozentiger resp. zweiprozentiger Kaliumpermanganatlösung fielen ebenfalls nicht anders aus.

Dass die Oxydation offenbar weiter fortschreitet, als der Verwandlung der Methylgruppe zur Carboxylgruppe entspricht, zeigt sich auch darin, dass drei- bis vier-mal soviel übermangansaures Kali, als zur Erreichung der einfachen Oxydation nötig wäre, hinzugefügt werden kann, ehe die Entfärbung nicht mehr erfolgt. —

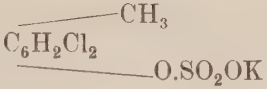
Und zwar scheint eine totale Zerstörung des Benzolkerns eingetreten zu sein, denn nach Zusatz von Säure zu der alkalischen Reaktionsflüssigkeit und nach Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags lässt sich aus dem Filtrat ausser sehr wenig Dichlorkresol Nichts weiter mit Aether ausziehen: Und auch Oxalsäure ist nicht nachweisbar.

Da Heymann und Königs[1] Homologe des Phenols dadurch zu Oxycarbonsäuren oxydiert haben, dass

[1] Berl. Ber. XIX, 704 und 3304.

sie die sauren Ester, welche jene mit Schwefelsäure und Phosphorsäure bilden, vermittelst alkalischer Permanganatlösung oxydierten und die zunächst gebildeten Alkalisalze der sauren Schwefelsäureester resp. Phosphorsäureester der Oxycarbonsäuren mit Salzsäure verseiften, so suchte ich das Gleiche bei dem Dichlorkresol auszuführen.

Dieser Versuch scheiterte jedoch daran, dass es mir nicht gelungen ist, aus dem Dichlorkresol vermittelst Kaliumpyrosulfat dichlorkresylschwefelsaures Kali:



zu erhalten. Trotz Anwendung aller der angegebenen Vorsichtsmassregeln, damit die Reaktionsmasse nicht sauer werde, war dies bei mir stets der Fall unter gleichzeitigem Freiwerden des Dichlorkresols aus seiner alkalischen Lösung. —

Anfänglich glaubte ich dies Missglücken des Versuches dem zur Anwendung gebrachten Kaliumpyrosulfat zuschreiben zu müssen, dessen Schwefelsäuregehalt nach einer vorgenommenen Analyse allerdings mehr auf saures schwefelsaures Kali stimmte. Aber mit einer selbst hergestellten Menge Kaliumpyrosulfat, bei dessen Analyse der Schwefelsäuregehalt ein auf $^1/_2$ % stimmendes Resultat ergab, ging es mir ganz genau ebenso.

Nichtsdestoweniger wurde die Reaktionsmasse mit siedendem Alkohol von 95 % ausgezogen; aus diesem Auszug schied sich beim Erkalten nur wenig eines anorganischen schwefelsauren Salzes aus, das wohl nichts Anderes als normales schwefelsaures Kali war, da es sich beim Erhitzen auf dem Platinblech

nicht veränderte, (vor allem trat keine Verbrennung oder Verkohlung ein), und da die wässerige Lösung mit Chlorbarium einen in Säuren völlig unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat ergab. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhielt man nur unverändertes Dichlorkresol, erkennbar am Geruch und am Schmelzpunkt von 53° C.; auch war das Produkt in Kalilauge leicht löslich und in kohlensaurer Natronlösung unlöslich. —

Es scheint hiernach, dass das Dichlororthokresol, wohl in Folge seines Chlorgehaltes, die Fähigkeit verloren hat, unter den beschriebenen Umständen mit pyroschwefelsauren Salzen sich zu ätherschwefelsauren Salzen zu verbinden. —

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Die Absicht dieser Versuche war, die Hydroxylgruppe des Dichlorkresol's durch Chlor zu ersetzen und so zu dem entsprechenden Trichlortoluol zu gelangen, das ja unter Umständen eines der ortsbestimmten Derivate des Toluols sein, oder wenigstens die Ortsbestimmung in einfacher Weise gestatten konnte.

Es wurden je 10 gr. Dichlorkresol mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemischt (es tritt schon hierbei eine heftige Reaktion ein) und das Gemisch im Kolben mit eingeschliffenem Rückflussrohr auf dem Wasserbade erhitzt: Dabei wird die Salzsäureentwicklung sehr heftig. —

Entweder wurde nun, wenn die Entwicklung aufhörte, die geschmolzene Masse noch warm in viel Wasser gegossen, oder sie wurde nach völliger Abkühlung, wobei sie wieder erstarrte, nach und nach mit viel Wasser versetzt. Es schied sich in beiden Fällen eine weisse, dickmilchige, zähe Masse ab, die sich aber trotzdem leicht abfiltrieren liess; Ausgewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und getrocknet, bildete sie ein körniges, weisses Pulver, das jedoch keinen

konstanten Schmelzpunkt ergab, sondern etwas unter 200° C. zu schmelzen anfangend unter Braunfärbung erst bei etwa 220—230° C. flüssig wurde. —

Die Reaktionsmasse kennzeichnete sich leicht als ein Gemenge: denn während sie sich als sehr leicht löslich in Aether und Aethylalkohol, etwas weniger leicht löslich in Methylalkohol erwies, zeigte sie sich in heissem Petroläther nur etwa zur Hälfte löslich: Die verschiedenen Lösungen waren alle gelb gefärbt.

Aus der heissen Petrolätherlösung krystallisierten teils beim Erkalten, teils beim Verdunsten kleine, weisse, glasglänzende Prismen und Nädelchen (je nachdem sie langsam oder schnell ausfielen), die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 165° C. (uncorr.) konstant zeigten und bei der Analyse sich als der

normale phosphorsaure Dichlorkresylester:

$$\begin{matrix} OC_6H_2Cl_2CH_3 \\ POOC_6H_2Cl_2CH_3 \\ OC_6H_2Cl_2CH_3 \end{matrix}$$

ergaben. —

Denn: 0,2555 gr. Substanz gaben:
0,3816 gr. AgCl = 0,0994 gr. Cl = 36,95 % Cl und
0,0504 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0322 gr. P_2O_5 = 12,6 % P_2O_5.

Berechnet:		Gefunden:	
Cl	= 37,04 %	Cl	= 36,95 %
P_2O_5	= 12,35 %	P_2O_5	= 12,6 %
P	= 5,4 %	P	= 5,5 %.

Der in Petroläther unlösliche Teil zeigte nach dem Reinigen einen bedeutend höhern Schmelzpunkt, nämlich bei ungefähr 240° C. (uncorr.), doch gelang es nicht, einen ganz konstanten Schmelzpunkt zu erhalten, da sich bis jetzt kein rechtes Krystallisationsmittel für ihn auffinden liess. Aus allen Lösungen, wie aus Aethylalkohol, Methylalkohol, Aether, Benzol und Chloroform, scheidet er sich nur warzenförmig aus, ohne deutliche Krystallisation zu zeigen.

Die Analyse ergab für ihn folgende Zahlen:

0,2544 gr. Substanz gaben:

0,3579 gr. AgCl = 0,0885 gr. Cl = 34,8 % Cl und
0,0665 gr. $Mg_2P_2P_7$ = 0,0425 gr. P_2O_5 = 16,7 % P_2O_5.

Es führen diese Zahlen zu der Zusammensetzung des

einfach sauren phosphorsauren Dichlorkresylester

von der Formel:

$$\begin{matrix} & OC_6H_2Cl_2CH_3 \\ PO. & OC_6H_2Cl_2CH_3 \\ & OH \end{matrix} .$$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 34,1 %	Cl = 34,8 %
P = 7,47 %	P = 7,3 %.

Die oben beschriebenen Versuche mit Phosphorpentachlorid wurden auch bei höherer Temperatur fortgesetzt, indem im Oelbade schliesslich bis gegen 230° C. erhitzt wurde: Das Resultat blieb jedoch im Wesentlichen das gleiche, nur trat bei der hohen Temperatur schon teilweise Verharzung ein. Ebenso war der Erfolg immer ein negativer, wenn ein grosser Ueberschuss von Phosphorpentachlorid angewandt wurde, und ebenso wenn die Versuche in zugeschmolzenen Röhren zum teil unter schnellem Erhitzen angestellt wurden.

Nur einmal gelang es, beim Arbeiten nach der letzteren Methode, durch Destillieren der Reaktionsmasse mit Wasserdampf eine sehr geringe Menge eines flüssigen Körpers zu erhalten, der nicht in Natronlauge löslich war; auf porösen Thon gebracht, gab er einen krystallinischen Körper aus, der in weissen, glasglänzenden Krystallen sublimierte, die bei 41—43° C. (uncorr.) schmolzen. Die erhaltene Menge derselben reichte jedoch nur für zwei Schmelzpunktsbestimmungen aus, und trotz aller Bemühungen gelang es nicht, diesen Körper, der höchst wahrscheinlich das gesuchte dem Dichlororthokresol entsprechende Trichlortoluol war, wiederzubekommen, obwohl alle andern späteren Versuche nach Möglichkeit genau ebenso ausgeführt wurden, wie jener eine.

Aus später ersichtlichen Gründen wurde nun weiter untersucht, wie sich die oben beschriebenen Phosphorsäureester bei der Verseifung verhalten. Dabei zeigte es sich, dass sie sich nur sehr schwierig verseifen lassen. So

werden sie durch zweitägiges Erhitzen mit starker wässriger Salzsäure auf 150—170° C. gar nicht verseift; schwierig und unter starker Braunfärbung erfolgt die Verseifung erst beim Erhitzen mit starker wässriger Kalilauge auf 150° C., leichter und schon beim Erhitzen auf 100° C. mit alkoholischer Kalilauge (festes Kali wurde in mit seinem halben Volumen Wasser versetzten 96prozentigen Alkohol gelöst).

Während der saure Ester als einbasische Säure in Alkalilauge löslich ist, wird der normale Ester selbst durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge resp. Kalilauge nicht verändert.

Es wurden folgende Salze der Esterphosphorsäure dargestellt:

1. Das **Natronsalz** wird erhalten durch Auflösen des sauren Esters in Natronlauge, genauem Neutralisieren der alkalischen Lösung und Eindampfen derselben bis zur beginnenden Ausscheidung, dann Abkühlen und Verdunstenlassen der wässerigen Lösung in dem Exsiccator. Es bildet so ein weisses Pulver, das mikrokrystallinisch zu sein scheint.

---

2. Das **Kalksalz** wird erhalten durch Zusammenbringen einer konzentrierten Lösung des Natronsalzes mit einer Lösung von Chlorcalcium, kräftigem Schütteln derselben, worauf sich der grösste Teil des Kalksalzes in Form sehr kleiner aber deutlicher glasglänzender

Krystalle ausscheidet; aus der von ihnen dekantierten Flüssigkeit gewinnt man noch eine nicht unbeträchtliche Menge des Salzes durch Eindampfen und Krystallisierenlassen und zwar dann in grösseren prismenförmigen Krystallen. Bei sehr konzentrierten Lösungen fällt das Salz auch anfangs als dichter pulverig aussehender Niederschlag: Es ist also schon in kaltem Wasser ziemlich löslich, noch etwas mehr in heissem.

---

3. Das **Barytsalz**, erhalten durch Fällung der Lösung des Natronsalzes mit einer Lösung von Chlorbarium als dichter weisser mikrokrystallinischer Niederschlag, der nicht ganz unlöslich ist, indem sich bei langem Stehen über dem Niederschlag etwas deutlichere Krystalle ausscheiden, ebenso auch beim Eindampfen.

---

4. Das **Kupfersalz** erhält man, analog den andern unlöslichen Verbindungen, aus dem Natronsalz durch Fällen mit Kupfervitriol als hellgrünen, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine blaugrüne Farbe besitzt und amorph zu sein scheint; er ist selbst in heissem Wasser ganz unlöslich.

---

5. Das **Bleisalz**, erhalten aus dem Natronsalz durch Umsetzung mit neutralem essigsaurem Blei, bildet einen dichten weissen Niederschlag, der abgesehen von seiner Farbe sehr dem Kupfersalze im Aussehen gleicht.

Die Analysen ergaben für diese fünf Salze folgende Zahlen:

1. Für das Natronsalz:

0,3474 gr. Substanz gaben:

0,0504 gr. H_2O = 14,5 % H_2O, und

0,0409 gr. NaCl = 0,0161 gr. Na = 4,6 % Na

0,0767 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0491 gr. P_2O_5 = 14,1 % P_2O_5.

Berechnet für: $OC_6H_2Cl_2CH_3$ / $POOC_6H_2Cl_2CH_3$ / $O—Na+4H_2O$ ist: 14,1 % H_2O, 4,5 % Na, 13,9 % P_2O_5.

---

2. Für das Kalksalz:

0,4799 gr. Substanz gaben:

0,0912 gr. H_2O = 19 % H_2O, und

0,377 gr. $CaSO_4$ = 0,1110 gr. Ca = 23,1 % Ca

0,3808 gr. AgCl = 0,0942 gr. Cl = 19,6 % Cl

0,0690 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0441 gr. P_2O_5 = 9,2 % P_2O_5.

Berechnet für:

$OC_6H_2Cl_2CH_3$
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
O—Ca—Ca—Ca—Ca
|
O—Ca—Ca—Ca—Ca
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$OC_6H_2Cl_2CH_3$

+ $15H_2O$ ist: 19,0 % H_2O, 22,5 % Ca, 20,0 % Cl, 10,0 % P_2O_5.

---

3. Für das Barytsalz:

0,3464 gr. Substanz gaben:

0,3192 gr. $BaSO_4$ = 0,1877 gr. Ba = 54,2 % Ba

0,0453 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0290 gr. P_2O_5 = 8,4 % P_2O_5

0,2143 gr. AgCl = 0,0530 gr. Cl = 15,2 % Cl.

Berechnet für:

$OC_6H_2Cl_2CH_3$
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$O—Ba—Ba—Ba\diagdown$
$O—Ba—Ba—Ba\diagup$ Ba ist: 53,6 % Ba, 7,9 % P_2O_5, 15,9 % Cl.
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$OC_6H_2Cl_2CH_3$

4. Für das Kupfersalz:

0,2561 gr. Substanz gaben:
0,0079 gr. H_2O = 3,1 % H_2O und
0,2537 gr. Substanz gaben:
0,1085 gr. Cu_2S = 0,0865 gr. Cu = 34,1 % Cu
0,0452 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0289 gr. P_2O_9 = 11,4 % P_2O_5
0,2176 gr. AgCl = 0,0538 gr. Cl = 21,2 % Cl.

Berechnet für:

$OC_6H_2Cl_2CH_3$
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$O—Cu—Cu—Cu\diagdown$
$O—Cu—Cu—Cu\diagup$ $Cu+2H_2O$ ist: 2,75 % H_2O, 10,9 % P_2O_5, 21,7 % Cl, 33,7 % Cu.
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$OC_6H_2Cl_2CH_3$

5. Für das Bleisalz:

0,3923 gr. Substanz gaben:
0,3120 gr. PbS = 0,2701 gr. Pb = 68,9 % P
0,0354 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0226 gr. P_2O_5 = 5,8 % P_2O_5
0,1583 gr. AgCl = 0,0391 gr. Cl = 10,0 % Cl.

Berechnet für:

$OC_6H_2Cl_2CH_3$
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$O—Pb—Pb—Pb—Pb\diagdown$
$O—Pb—Pb—Pb—Pb\diagup$ Pb ist: 69,2 % Pb, 5,3 % P_2O_5, 10,55 % Cl.
$POOC_6H_2Cl_2CH_3$
$OC_6H_2Cl_2CH_3$

Es wurden auch Versuche angestellt, ob sich nicht diese Phosphorsäureester zu Estern von Oxycarbonsäuren oxydieren liessen, und aus diesem Grunde waren auch früher die Versuche zur Verseifung der Phosphorsäureester gemacht worden. Während das Dichlorkresol sich äusserst leicht und leider gleich zu weit oxydieren lässt, scheinen die Phosphorsäureester **fast gar nicht** der Oxydation zugänglich zu sein.

So erfolgt beim Behandeln der alkalischen Lösung des sauren Esters mit Kaliumpermanganat nur durch anhaltendes heftiges Kochen eine langsame Entfärbung, und nach dem Fällen mit Säuren kann aus dem erhaltenen Niederschlage Nichts vermittelst kohlensaurer Natronlösung ausgezogen werden.

Ein gleiches Resultat lieferte die Behandlung des normalen Esters mit Chromsäure in Eisessiglösung: Bei fortgesetztem Kochen erfolgte zwar schliesslich eine Grünfärbung der Flüssigkeit, aber beim Fällen mit Wasser erhielt man immer nur unveränderten normalen Phosphorsäureester wieder und es war kein Produkt zu erhalten, das in kohlensaurer Natronlösung löslich gewesen wäre. Dass die Fällung unveränderter Phosphorsäureester war, konnte man leicht durch Umkrystallisieren des Niederschlages aus Petroläther konstatieren, da hierbei wieder die glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 165° C. erhalten werden.

In der Hoffnung, vielleicht doch noch einmal zu einem Trichlortoluol zu kommen, wurden endlich noch die folgenden zwei Versuche angestellt:

1. Es wurde das Dichlorkresol in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge roten Phosphors versetzt und trocknes Chlorgas eingeleitet: Wider Erwarten war auch unter diesen Umständen Alles, was man erhielt, wiederum ein Gemenge jener beiden oben beschriebenen Phosphorsäureester.

2. Es wurde das Natronsalz des Dichlorkresols mit Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt: Auch hierbei erhielt ich wiederum nur die beiden Phosphorsäureester.

Das Natronsalz ist überdies im festen und trocknen Zustande sehr schwierig herzustellen, da es äusserst hygroskopisch ist. Man erhält es am besten, indem man in eine absolut ätherische Lösung des Dichlorkresols die berechnete Menge metallisches Natrium einträgt und den Aether durch Absaugen im Exsiccator entfernt. Dieses Salz ist keineswegs, wie man erwarten sollte, in Aether unlöslich, denn beim Eintragen des Natriums in die absolut ätherische Lösung von 1 gr. Dichlorkresol fand nur eine sehr geringe Trübung statt. Sucht man das Salz dadurch zu erhalten, dass man eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat mit einer alkoholischen Lösung von Dichlorkresol zusammengiesst, so bleibt die Flüssigkeit ganz klar.

Das Natronsalz entspricht der Zusammensetzung:

$$C_6H_2.CH_3.Cl_2.ONa$$

und bildet getrocknet eine amorphe weisse Masse.

Dass es mir nicht gelungen ist, aus diesem Salz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das entsprechende Trichlortoluol zu erhalten, mag zum Teil auch daran liegen, dass trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht alle Feuchtigkeit abzuhalten war, und dass, indem dieselbe aus dem Phosphorpentachlorid Salzsäure entwickelte, diese Säure wieder Dichlorkresol frei macht, so dass das Phosphorpentachlorid gar nicht zur Einwirkung auf das Salz gelangte.

Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf Dichlororthokresol.

Nachdem die Versuche, durch Überführung des Dichlorkresol's in Trichlortoluol zur Definition der Stellung der Chloratome in ersterem zu gelangen, fehlgeschlagen, richteten sich die nächsten Versuche darauf, das Dichlorkresol in ein Dichlortoluidin überzuführen.

In diesem Dichlortoluidin sollte dann die Amidogruppe vermittelst Aethylnitrit durch Wasserstoff ersetzt und so eins der sechs isomeren Dichlortoluole erhalten werden, in welchen sämmtlich die Stellung der Chloratome festgestellt ist.

Die Umwandlung des Dichlorkresol's in Dichlortoluidin sollte eben durch die Einwirkung des Chlorzinkammoniak's auf das Dichlororthokresol in hoher Temperatur geschehen.

Das zu den Versuchen nötige Chlorzinkammoniak bereitete ich genau nach den Angaben von Merz und Müller[1]. Es wurde durch geschmolzenes Chlorzink bis zum Ueberschuss trocknes Salzsäuregas eingeleitet, darauf der Ueberschuss desselben durch Einleiten von trockener Kohlensäure entfernt und endlich

[1] Berl. Ber. XIX, 2902.

in das geschmolzene Chlormetall ganz trocknes Ammoniakgas geleitet. Nachdem die Absorption desselben aufgehört hatte, wurde das Chlorzinkammoniak im nicht unterbrochenen Gasstrome erkalten gelassen.

Das Aussehen des erhaltenen Produktes war genau so, wie es Merz und Müller von ihrem Präparat beschreiben: Wie dieses war es nicht hygroskopisch.

Die Analyse ergab 20 % NH_3, was sehr genau der empirischen Formel:

$$ZnCl_2(NH_3)_2$$

entspricht, wofür 20,25 % NH_3 berechnet ist (genau dem Produkt von Merz und Müller entsprechend).

Es wurden für den ersten Versuch 5 gr. Dichlorkresol mit 2,5 gr. Chlorzinkammoniak und 5 gr. Chlorammonium in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glas eingeschlossen; bei einem zweiten Versuch waren die Mengenverhältnisse: 5 gr. Dichlorkresol, 5 gr. Chlorzinkammoniak und 5 gr. Chlorammonium; ein drittes Mal kam folgendes Verhältniss zur Anwendung: 5 gr. Dichlorkresol, 5 gr. Chlorzinkammoniak und 10 gr. Chlorammonium.

Diese drei Röhren wurden vierzig Stunden lang auf 330—340° C. erhitzt, nach dem Erkalten zerschlagen und ihr zum Teil verkohlter Inhalt mit Wasserdampf destilliert.

Bei allen drei Versuchen war das mit den Wasserdämpfen Mitübergegangene in Natronlauge löslich und erwies sich durch Aussehen, Geruch und ebenso durch die Schmelzpunktsbestimmung als unverändertes Dichlorkresol.

Aus der wässrigen Flüssigkeit, die durch freies Ammoniak alkalisch reagierte (während des Destillierens

machte sich der Ammoniakgeruch deutlich bemerkbar), wurden durch Säuren noch beträchtliche Mengen von unverändertem Dichlorkresol gefällt, das zum Teil eine schwach rosenrote Färbung besass. Die aus der Reaktion unverändert wieder erhaltenen Mengen betrugen bei der ersten Röhre: 2,8 gr. direkt erhaltenes, und 0,9 gr. durch Fällen aus der ammoniakalischen Flüssigkeit erhaltenes, in Summa = 3,7 gr. unverändertes Dichlorkresol.

Bei der zweiten Röhre: 2.7 gr. + 0,8 gr. = 3,5 gr. unverändertes Dichlorkresol.

Bei der dritten Röhre: 3,6 gr. + 1 gr. = 4,6 gr. unverändertes Dichlorkresol,

so dass also die Verkohlung im dritten Falle am geringsten war: In keinem Falle war in den erhaltenen Produkten Stickstoff nachweisbar.

Diese Versuche wurden in dem zuletzt angegebenen Mengenverhältnisse noch mehrmals versucht, waren aber immer von dem gleichen Misserfolg begleitet: Wurde die Temperatur von 340° C. überschritten, so trat gänzliche Verkohlung ein.

Es geht daraus hervor, dass eine Einwirkung des Chlorzinkammoniak's auf das Dichlororthokresol, trotz der angewandten hohen Temperatur und des Zusatzes von Chlorammonium, nicht stattgefunden hat.

Man konnte also auch nicht auf diesem Wege zu einem Dichlortoluol gelangen.

Es scheint, als ob auch hier die eingetretenen Chloratome einen hindernden Einfluss auf die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe ausüben.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dichlororthokresol.

Diese Versuche wurden unternommen, um zu prüfen, ob überhaupt eine Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dichlorkresol stattfindet, und wenn, ob sie sich auf die Hydroxylgruppe allein beschränken lässt, oder ob sie unter allen Umständen gleichzeitig auf die Chloratome sich ausdehnt.

Zuerst wurden die Versuche einfach mit Jodwasserstoff in statu nascendi angestellt, indem das Dichlorkresol mit der berechneten Menge roten Phosphors und Wassers und einer beliebigen, aber nicht zu grossen, Menge Jod (da dieses durch die Reaktion wieder entsteht) in Röhren eingeschmolzen wurde; z. B. 5 gr. Dichlorkresol + 0,3 gr. Phosphor + 4 gr. Jod + 1 gr. Wasser.

Bei alleiniger Reduktion der Hydroxylgruppe würde die Umsetzung nach folgender Gleichung stattfinden:

$$C_6H_2Cl_2CH_3.OH+2HJ = C_6H_3Cl_2.CH_3+H_2O+J_2.$$

Es wurde zuerst auf 100° C. erhitzt, und da hierbei noch keine Reaktion eintrat, so wurde schliesslich mit der Temperatur allmälig bis über 200° C. gegangen.

Hier hatte endlich Einwirkung stattgefunden, aber es hatte sich nicht etwa Dichlortoluol gebildet, sondern wiederum das Gemenge jener beiden oben beschriebenen Phosphorsäureester des Dichlorkresol's. Es musste daher darauf verzichtet werden, Jodwasserstoff in statu nascendi einwirken zu lassen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde nun fertige Jodwasserstoffsäure angewendet und zwar zuerst in Eisessiglösung, dann in verdünnter wässriger, dann in konzentrierter Lösung, und schliesslich rauchende, bei 0° C. gesättigte Jodwasserstoffsäure.

Es wurde wiederum mit einer Temperatur von 100° C. begonnen und schrittweise damit bis 270° C. gegangen. Immer trat noch keine Reaktion ein, wenigstens ging nach dem Uebersättigen der Reaktionsmasse mit Natronlauge aus der alkalischen Flüssigkeit Nichts mit Wasserdampf über. Wurde mit der Temperatur noch höher gegangen, so fing die Masse an zu verharzen. Erst als ein sechsfacher Ueberschuss von konzentriertester Jodwasserstoffsäure angewendet und schnell auf 200° C. erhitzt wurde, gingen kleine ölige, ziemlich klare Tropfen mit den Wasserdämpfen über, jedoch in sehr geringer Menge und höchst fein verteilt im Wasser, so dass letzteres mit Chloroform ausgeschüttelt werden musste.

Nachdem das Chloroform verdunstet war, blieb eine äusserst geringe Menge einer braunen Flüssigkeit zurück, in der sich erst nach wochenlangem Stehen Spuren eines Absatzes zeigten. Die Flüssigkeit besass einen eigentümlichen Geruch. Die aus 30 gr. Dichlorkresol erhaltene Menge war jedoch so gering, dass

kaum die fünffache Menge zur Bestimmung des Siedepunktes ausgereicht hätte. Auch machte die ganze Masse nichts weniger als den Eindruck eines einheitlichen Produktes.

Es folgt hieraus, dass Jodwasserstoff nur äusserst schwierig auf Dichlororthokresol einwirkt. Die Art der schliesslich stattgefundenen Einwirkung lässt sich aus obigen Versuchen keineswegs erkennen.

Die Versuche zeigen überdies die starke Neigung des Dichlorkresol's, mit Phosphorsäure Ester zu bilden.

Versuche über Chlorieren des Orthokresols in der Kälte.

Da es im hiesigen Laboratorium bei einer bisher noch nicht publicierten Untersuchung, welche neben meiner Arbeit paralell mit dem Parakresol ausgeführt wurde, gelang, aus diesem durch Chlorieren in der Kälte ein Trichlor-p-kresol und ein Tetrachlor-p-kresol zu erhalten, so wurde versucht, ob nicht auch aus dem Orthokresol entsprechende Produkte erhalten werden könnten.

Zu diesem Zweck wurde einfach in das feste Orthokresol ein Strom trocknen Chlorgases eingeleitet, wobei sofort eine sehr kräftige Reaktion unter starker Salzsäureentwicklung und Erwärmung eintrat, durch die es möglich wurde, die Masse nur durch die Reaktionswärme im geschmolzenen Zustande zu erhalten. Die Masse wurde leicht fest, so dass sehr darauf geachtet werden musste, dass sie nicht die Zuleitungsröhre verstopfte. Leitete man so lange Chlor ein, bis keine Reaktion mehr eintrat, (erkennbar daran, dass freies Chlor unabsorbiert durchging) was ungefähr der zur Bil-

dung von Tetrachlorkresol nötigen Menge Chlors entspricht, so war die ganze Masse verharzt und es ging kein Produkt mit Wasserdampf über. Wurde nur bis zu der der Bildung von Dichlorkresol resp. Trichlorkresol entsprechenden Gewichtszunahme der Masse chloriert, so ging in beiden Fällen nur Dichlorkresol bei der Destillation über, natürlich im letzteren Falle in bedeutend grösserer Menge.

Im Kolben blieb immer ein braunrotes zähes Harz zurück, das zuweilen beim Erkalten fest wurde und dann eine harte braunrote bis braune Masse mit muscheligem Bruch und Fettglanz auf den Bruchflächen bildete. Wurde beim Destillieren mit Wasserdampf fraktionsweise aufgefangen, so zeigten alle Fraktionen beim Umkrystallisieren aus Petroläther ziemlich den gleichen Schmelzpunkt: nämlich den des Dichlororthokresols. Er lag selbst bei der letzten Fraktion nur um 3° C. unter jenem und beim Sublimieren dieses Präparates erhielt man Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt 53° C.

Die Ausbeute an Dichlorkresol ist am besten, wenn man bald nach dem Punkt zu chlorieren aufhört, bei welchem die Neigung der Masse, fest zu werden, stark hervortritt. Im Durchschnitt ist die Ausbeute an Dichlororthokresol die gleiche, wie beim Chlorieren in der Siedhitze; nur ist in diesem Fall die Reinigung schwieriger, noch am besten durch Umkrystallisieren aus Petroläther zu erreichen. Die rohe Reaktionsmasse ist meist gelb gefärbt.

Darauf wurden Versuche darüber angestellt, wie die Chlorierung in Chloroformlösung bei Anwendung von Eisen als Halogenüberträger verläuft.

Es wurden auf je 10 gr. Dichlorkresol 3 gr. Eisen und 30—60 gr. Chloroform angewandt. Die Chlorierung ging sehr rasch vor sich und wurde so lange fortgesetzt, bis kein Chlor mehr absorbiert wurde, bis also freies Chlor durch die Flüssigkeit hindurch ging. Es wurde nach Beendigung der Reaktion mit Wasserdampf destilliert, wobei das Chloroform natürlich zuerst überging; dann kamen schwere rote Oeltropfen über, in denen jedoch zum Teil schon Krystalle schwimmend bemerkt wurden. Sie wurden abfiltriert, das Wasser von dem mit durchgegangenem Oel dekantiert; das Oel sowohl wie die Krystalle wurden auf porösen unglasierten Thon gebracht, wobei das Oel goldgelbe glänzende Blättchen zurückliess, welche aus heissem Petroläther beim Erkalten in gleicher Form ausfielen und bei ungefähr 230° C. (uncorr.) unter gleichzeitiger Sublimation und schwacher Braunfärbung schmolzen.

Die Analyse dieser gereinigten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2344 gr. Substanz gaben:

0,4453 gr. AgCl = 0,1102 gr. Cl = 47,0 % Cl.

0,2255 gr. Substanz gaben:

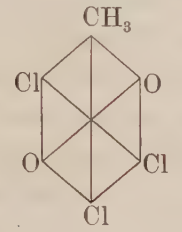
0,0382 gr. H_2O = 0,0042 gr. H = 1,9 % H und
0,3099 gr. CO_2 = 0,0845 gr. C = 37,4 % C.

Es führen diese Zahlen zu der Zusammensetzung des Trichlortoluchinon =

$$C_6.CH_3.Cl_3.O_2.$$

Berechnet:	Gefunden:
47,2 % Cl	47,0 % Cl
1,4 % H	1,9 % H
37,2 % C	37,4 % C.

Der Theorie nach kann aus dem Orthokresol nur ein einziges Trichlortoluchinon entstehen, überhaupt kann nur ein solches existieren:



;

dieses ist schon von Claus und Riemann, später von Claus und Schweitzer durch Oxydation des Dichlorkresols mit Chromsäure in Eisessiglösung erhalten worden, und von Ersteren[1] wird angegeben, dass es sublimiert, ohne zu schmelzen.

Es wurde nun das obige Produkt durch Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholisch-wässerige Lösung in das entsprechende Trichlortoluhydrochinon übergeführt: So erhielt ich beim Verdunsten des Alkohols weisse federartige Krystalle, die getrocknet und sublimiert bei 209—210° C. schmelzen. (Riemann und Schweitzer geben für Trichlortoluhydrochinon 211—212° C. als Schmelzpunkt an). Werden dieselben mit verdünnter Salpetersäure übergossen und einfach damit stehen gelassen, so verwandeln sie sich bald wieder in das Chinon und jetzt hat dies thatsächlich keinen Schmelzpunkt mehr, sondern sublimiert, ohne vorher zu schmelzen. Es ist also kein Zweifel, dass das von mir bei der beschriebenen Reaktion erhaltene Pro-

[1] Berl. Ber. 1883, 1602.

dukt das Trichlortoluchinon ist, welches Claus, Riemann und Schweitzer auf andere wie die oben angegebene Weise erhalten haben. Wie alle Chinone gibt auch dieses mit Natronlauge eine weinrote Färbung.

Da natürlich die Bildung des Chinons auf einer oxydierenden Wirkung des Chlors beruhen muss, und daher zu vermuten war, dass Wasser die Ursache dieser oxydierenden Wirkung sei, indem das Chlor dem Wasser unter Salzsäurebildung Wasserstoff entzöge und Sauerstoff frei machte, so wurde bei einem neuen Versuch jede Feuchtigkeit sorgfältig abgeschlossen. Trotzdem erhielt man wiederum Trichlortoluchinon und zwar, wie das erste Mal, auch wieder etwa vier Prozent der angewandten Menge Kresol.

Da die Oxydation auch durch den Sauerstoff der Luft bewirkt sein konnte, so wurde bei einem dritten Versuch sowohl Feuchtigkeit als auch Luft abgeschlossen, indem vorher trockene Kohlensäure durch das Reaktionsgefäss geleitet und Chlor nicht eher eingeleitet wurde, als bis der Chlorentwicklungskolben ganz mit Chlor angefüllt war.

Dieser Versuch verlief anfänglich ebenso wie die vorigen, doch ging bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine grössere Menge fester Substanz über.

Wurde das Destillationsprodukt wie früher behandelt, so war das aus heisser Petrolätherlösung beim Erkalten sofort Ausfallende wiederum fast nur Trichlortoluchinon, betrug jedoch nur drei Prozent der angewandten Menge des Kresols.

Aber beim Verdunsten der von den zuerst ausgeschiedenen Blättchen abfiltrierten Petrolätherlösung erhielt man lange, spitze, goldgelbe, glänzende Krystalle,

die auch bei öfterem Umkrystallisieren oder beim wiederholten Sublimieren gelb blieben.

Wie sich jedoch bei näherer Untersuchung herausstellte, war die gelbe Farbe nur verursacht durch eine geringe, aber hartnäckig anhaftende Beimengung von Trichlortoluchinon, welche auch nicht durch fraktionierte Destillation im Dampfstrom entfernt werden konnte.

Wenn man aber die Krystalle in verdünnter Natronlauge löste und die erhaltene Lösung ansäuerte, so erfolgte eine ziemlich rein weisse Fällung. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und, nachdem er sorgfältig getrocknet war, sublimiert. So behandelt, gab er weisse glasglänzende Nadeln aus, die bald konstant bei 184—185° C. (uncorr.) schmolzen.

Die Ausbeute an gereinigter Substanz betrug ungefähr vier Prozent der angewandten Menge des Kresols.

Während das unreine Produkt sich in Natronlauge mit schwach weinroter Farbe löst, die sich bei Anwendung kleiner Mengen des Produktes gar nicht zeigt, thut dies die reine Substanz durchaus nicht. Infolge dieses Verhaltens des Körpers und in Hinsicht auf seine rein weisse Farbe gab ich mich der Vermutung hin, in ihm ein höher gechlortes Produkt des Orthokresol's, als das Dichlorkresol ist, vor mir zu haben.

Diese Vermutung wurde durch die Chlorbestimmung vollauf bestätigt, indem dieselbe folgende Zahlen lieferte:

0,2151 gr. Substanz gaben:

0,4983 gr. AgCl = 0,1233 gr. Cl = 57,3 % Cl.

Dieser Chlorgehalt führt zur Zusammensetzung des Tetrachlorkresol's:

Berechnet:	Gefunden:
57,7 % Cl	57,3 % Cl.

Demnach muss dieser Körper das Tetrachlor-orthokresol:

sein, von dem natürlich kein Isomeres existieren kann.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Chlorierung des Orthokresol's in Chloroformlösung ohne Hülfe eines Chlorüberträgers, wie z. B. des Eisens, anders als mit Hülfe eines solchen von statten geht, so wurde in dieser Richtung noch ein Versuch angestellt.

Auch hier ging die Chlorierung energisch unter starker Salzsäureentwicklung von statten. Es wurde wiederum so lange chloriert, bis sich freies Chlor über der Flüssigkeit zeigte. Bei der Destillation im Dampfstrom ging ein anfangs gelb, später ein wenig hellrot gefärbtes schweres Oel in ziemlich reichlicher Menge über und in keiner Fraktion war etwas Festes zu entdecken; auch schied sich nichts Festes aus, wenn man eine Probe des Oels auf porösen Thon goss.

Dieses Oel spaltete beim Erhitzen für sich unter starker Verharzung und Verkohlung und unter starker Salzsäureentwicklung ein gelbliches Oel ab, das in der Kälte fest wurde, und mit Wasserdämpfen destilliert, einen festen weissen Körper lieferte. Beim Sublimieren gibt dieser Körper weisse Nadeln vom Aussehen des sublimierten Dichlorkresol's; sie schmelzen aber erst bei 58—59° C. (uncorr.), während der Schmelzpunkt des Dichlorkresol's bei 53—54° C. liegt. In Natronlauge sind die Krystalle leicht löslich und fallen aus dieser Lösung auf Säurezusatz in ganz gleichen Flocken aus, wie das Dichlorkresol, dessen Geruch sie auch besitzen.

Das ursprüngliche Destillationsprodukt mit Wasserdampf löst sich, zum Teil unter Verharzung, mit brauner Farbe in Natronlauge, wobei starke Erhitzung eintritt, die, wenn die Natronlauge direkt auf das trockene Oel gegossen wird, eine förmliche Explosion hervorruft. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure eine gelbliche Masse, von der man nicht recht sagen kann, ob sie fest oder flüssig sei. Diese, mit Wasserdämpfen destilliert, liefert eine feste gelblichweisse Masse als Uebergangsprodukt. Dasselbe wurde abfiltriert, getrocknet und sublimiert. So behandelt, gibt es, wie das beim Erhitzen abgespaltene Produkt, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 58—59° C. (uncorr.) aus.

Es spaltet sich also beim Erhitzen und beim Behandeln mit Natronlauge das gleiche Produkt ab, und man muss dasselbe seinem Habitus und seinem Geruch nach für ein Chlorderivat des Orthokresol's halten, was die Chlorbestimmung auch zu bestätigen scheint, denn:

0,1948 gr. Substanz gaben:

0,4041 gr. AgCl 0,1000 gr. Cl = 51,3 % Cl.

Berechnet für Trichlorkresol: 50,4 % Cl.

Berechnet für Dichlorkresol: 40,1 % Cl.

Die verhältnismässig grosse Differenz in der Bestimmung des Chlorgehalts gegenüber der Berechnung auf Trichlorkresol rührt wahrscheinlich daher, dass die Substanz wegen ihrer geringen Menge nicht sorgfältig genug gereinigt werden konnte.

Für das ursprüngliche Oel gab die Analyse folgende Zahlen:

0,2470 gr. Substanz gaben:

0,5823 gr. Ag Cl = 0.1440 gr. Cl = 58,3 % Cl; und

0,2309 gr. Substanz gaben:

0,0457 gr. H_2O = 0,0051 gr. H = 2,1 % H und

0,2831 gr. CO_2 = 0,0772 gr. C = 33,4 % C.

Berechnet für Tetrachlorkresol:

57,7 % Cl

1,6 % H

34,2 % C.

Es wäre also das ursprüngliche Chlorierungsprodukt, nämlich jenes rotgelbe Oel ebenfalls ein vierfach gechlortes Orthokresol.

Da nun das aus ihm durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Natronlauge abgespaltene Produkt ein Chloratom weniger, als das ursprüngliche Derivat enthält, so kann man daraus den Schluss ziehen, dass in diesem Tetrachlorkresol drei der Chloratome im Benzolkern und das vierte Chloratom in der Seitenkette steckt.

Demgemäss würde das durch Chlorierung des Orthokresol's in Chloroformlösung ohne Chlorüberträger erhaltene Chlorderivat sein: Trichloroxybenzylchlorid =

$$C_6HCl_3.OH.CH_2Cl.$$

Das Abspaltungsprodukt dieses Körpers ist offenbar ein Trichlororthokresol =

$$C_6HCl_3.CH_3.OH.$$

In der Hoffnung, obige Ansicht durch eine direkte Bestimmung des Chlors in der Seitenkette jenes vierfach gechlorten Orthokresol's bestätigen zu können, wurde zum Schluss noch ein dahin zielender Versuch unternommen.

Das Oel wurde in Alkohol gelöst, mit alkoholischer chlorfreier Natronlauge übergossen und so, vor Luftzutritt geschützt, einige Tage stehen gelassen. Darauf wurde stark mit Wasser verdünnt, so dass eine klare Lösung resultierte; diese wurde mit chlorfreier verdünnter Salpetersäure angesäuert, die erhaltene Fällung sodann abfiltriert und völlig ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Silber-

nitratlösung gefällt und das erhaltene Chlorsilber wie gewöhnlich bestimmt.

Es muss jedoch durch die Natronlauge totale Zerstörung, wenigstens für einen grossen Teil der Substanz bewirkt werden, denn die Analyse gab folgende Zahlen:

0,6247 gr. Substanz gaben:

1,2097 gr. AgCl = 0,2993 gr. Cl = 47,9 % Cl

während, wenn einfach nur ein Chloratom, d. h. das Chloratom der Seitenkette, durch die alkoholische Natronlauge herausgenommen worden wäre, sich berechnen:

14,4 % Cl

würde.

Auch stimmt diese Analyse keineswegs etwa auf Herausnahme irgend einer grösseren Anzahl Chloratome durch die alkoholische Natronlauge; denn z. B. bei Abspaltung von drei Chloratomen, entsprechend einem Derivat des Benzotrichlorid's, würde sich:

43,3 % Cl

berechnen.

Die vorstehende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise stets ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

MAX MORRIS
GENANNT HASLINGER.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.